



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 02 725 C 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 02 725.7-52
㉑ Anmeldetag: 24. 1. 98
㉒ Offenlegungstag: -
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 11. 99

㉔ Int. Cl.⁶:
G 01 N 31/16
G 01 N 27/333
G 01 N 21/77
G 01 N 31/22
G 01 N 21/41
G 01 N 27/06
// G 01 N 27/36, 27/38,
21/80, B 60 S 3/00

1 C 1 52 725 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑭ Erfinder:
Opitz, Werner, 40764 Langenfeld, DE; Bütfering,
Ludger, Dr., 50939 Köln, DE; Kling, Hans-Willi, Dr.,
42277 Wuppertal, DE; Bartik-Himmler, Ibolya, Dr.,
51519 Odenthal, DE; Krey, Wolfgang, 42113
Wuppertal, DE; Nawrath, Stefan, 47877 Willich, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 08 06 244 A1
SU 17 40 028 A1

⑮ Automatische Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern durch Alkalitätsbestimmung

⑮ Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität
von Reinigungsbädern durch Säure-Base-Reaktion, wo-
bei die Bestimmung automatisiert und programmgesteu-
ert erfolgt und die Ergebnisse der Bestimmung an einen
entfernten Ort übertragen werden können. Von dort kann
auch in den Gang der Bestimmungen eingegriffen wer-
den. Badpflegemaßnahmen können nach vorgegebenen
Kriterien automatisch oder durch Anforderung von einem
entfernten Ort aus eingeleitet werden. Das Verfahren re-
duziert den Personalaufwand für Badkontrolle und Bad-
pflege und erhöht die Verfahrenssicherheit.

DE 198 02 725 C 1

Best Available Copy

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern, wobei als Meß- und Steuerparameter die freie und/oder die Gesamtalkalität des Reinigerbades bestimmt und erforderlichenfalls durch Dosiermaßnahmen nachgestellt wird. Das Verfahren ist insbesondere für technische Reinigerbäder in der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise dem Automobilbau konzipiert. Es ermöglicht, die durch den Parameter "Alkalität" charakterisierte Funktionsfähigkeit des Reinigerbades automatisch zu überwachen und erforderlichenfalls automatisch oder durch externe Anforderung das Reinigerbad zu ergänzen oder sonstige Badpflegemaßnahmen einzuleiten. Das Verfahren ist insbesondere so konzipiert, daß die Ergebnisse der Bestimmungen an einen vom Reinigerbad entfernten Ort übermittelt werden. Außerdem kann von einem vom Reinigerbad entfernten Ort aus in den automatischen Meßablauf eingegriffen werden oder die Nachdosierung oder sonstige Badpflegemaßnahmen angestoßen werden. Der "von dem Reinigerbad entfernte Ort" kann beispielsweise in einem übergeordneten Prozeßleitsystem, in einer Leitzentrale des Werkes, in dem sich das Reinigerbad befindet, oder auch an einer Stelle außerhalb des Werkes liegen.

Die Reinigung von Metallteilen vor ihrer Weiterverarbeitung stellt eine Standardaufgabe in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Metallteile können beispielsweise mit Pigmentschmutz, Staub, Metallabrieb, Korrosionsschutzölen, Kühlschmierstoffen oder Umformhilfsmitteln verschmutzt sein. Vor der Weiterverarbeitung, wie insbesondere vor einer Korrosionsschutzbehandlung (z. B. Phosphatierung, Chromatierung, Anodisierung, Reaktion mit komplexen Fluoriden usw.) oder vor einer Lackierung müssen diese Verunreinigungen durch eine geeignete Reinigerlösung entfernt werden. Hierfür kommen Spritz-, Tauch- oder kombinierte Verfahren in Frage.

Industrielle Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sind in der Regel alkalisch (pH-Werte im Bereich oberhalb von 7, beispielsweise 9 bis 12). Ihre Grundbestandteile sind Alkalien (Alkalimetallhydroxide, -carbonate, -silicate, -phosphate, -borate) sowie nichtionische und/oder anionische Tenside. Häufig enthalten die Reiniger als zusätzliche Hilfskomponenten Komplexbildner (Gluconate, Polyphosphate, Salze von Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylenediaminetetraacetat oder Nitrilotriacetat, Salze von Phosphonsäuren wie beispielsweise Salze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, oder andere Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren), Korrosionsschutzmittel wie beispielsweise Salze von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, Alkanolamine und Schaum-inhibitoren wie beispielsweise endgruppenverschlossene Alkoxy-late von Alkoholen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest. Sofern die Reinigerbäder keine anionischen Tenside enthalten, können auch kationische Tenside eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside enthalten die Reiniger in der Regel Ethoxylate, Propoxylate und/oder Ethoxylate/Propoxylate von Alkoholen oder Alkylaminen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest, die auch endgruppenverschlossen sein können. Als anionische Tenside sind Alkylsulfate und Alkylsulfonate weit verbreitet. Auch Alkylbenzolsulfonate sind noch anzutreffen, aus Umweltgesichtspunkten jedoch nachteilig. Als kationische Tenside kommen insbesondere kationische Alkylammoniumverbindungen mit mindestens einem Alkylrest mit 8 oder mehr C-Atomen in Frage.

Die Alkalien im Reinigerbad tragen zu dessen Reinigungsvermögen bei. Beispielsweise verseifen sie verseifbare Verunreinigungen wie beispielsweise Fette und machen

diese hierdurch wasserlöslich. Außerdem tragen sie zum Ablösen unlöslicher Schmutzteile von der Metalloberfläche bei, indem sie die Oberflächen durch Adsorption von OH-Ionen negativ aufladen und hierdurch eine elektrostatische Abstoßung bewirken. Durch derartige Reaktionen, ggf. auch durch Ausschleppung, wird Alkalität verbraucht, so daß die Reinigungswirkung mit der Zeit nachläßt. Daher ist es üblich, die Alkalität der Reinigerbäder zu bestimmten Zeiten zu überprüfen und erforderlichenfalls die Lösung mit neuen Wirkstoffen zu ergänzen oder ganz zu erneuern. Diese Überprüfung erfolgt entweder manuell oder lokal durch einen Titrierautomaten. Dabei überprüft man die Alkalität in der Regel durch Titration mit einer starken Säure. Das Bedienungspersonal beurteilt die Alkalität anhand des Säureverbrauchs und ergreift die erforderlichen Maßnahmen wie beispielsweise Badergänzung oder Baderneuerung. Dieses derzeit übliche Verfahren setzt voraus, daß sich zu den erforderlichen Kontrollzeiten Bedienungspersonal in der Nähe des Reinigerbades aufhält. Je kürzere Kontrollintervalle erwünscht werden, desto stärker wird das Bedienungspersonal für die Kontrollmessungen beansprucht.

Aus der EP-A-806 244 ist ein Verfahren bekannt, den pH-Wert einer Lösung automatisch zu bestimmen und bei Abweichungen automatisch Säure oder Lauge nachzuschütten. Die Aufgabe in diesem Dokument besteht darin, den pH-Wert eines Flüssigkeitsstromes auf einem vorbestimmten Wert zu halten. Eine Säure-Base-Titration erfolgt bei diesem Verfahren nicht. Dabei ist es erforderlich, diese Anlage vor Ort auf Funktionsfähigkeit zu kontrollieren. Es ist nicht möglich, von einem entfernten Ort in den Ablauf der pH-Messungen und der Dosiermaßnahmen einzugreifen.

Aus der SU 1740028-A1 (Derwent-Zitat 93-174540/21) ist ein Verfahren zur Kontrolle des Auslaugens polydispersen Materials bekannt. Dabei wird der Alkaligehalt des ausgewaschenen Materials bestimmt und die Dauer der Waschperioden gemäß der Abweichung des gemessenen Alkaligehalts von einem vorgegebenen Wert verändert.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, die Kontrolle von Reinigerbädern durch Alkalitätsbestimmung derart zu automatisieren und zu dokumentieren, daß zumindest die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden. Vorzugsweise soll sich die eingesetzte Meßeinrichtung selbst überprüfen und kalibrieren und bei Fehlfunktion eine Alarmmeldung an eine entfernte Stelle übermitteln. Weiterhin soll es vorzugsweise möglich sein, die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung und die Meßergebnisse von einer entfernten Stelle aus zu überprüfen. Weiterhin soll von einer entfernten Stelle aus in den Meßablauf und die Badpflegemaßnahmen eingegriffen werden können. Durch die angestrebte Fernkontrolle soll der personelle Aufwand für die Badkontrolle und die Badsteuerung der Reinigerbäder verringert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern durch Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigerbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung

- a) aus einem Reinigerbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit
- c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,
- d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,
- e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf ei-

nem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in das Reinigerbad dosiert.

Das im Teilschritt a) gezogene Probenvolumen kann dem Steuerteil der für das Verfahren einzusetzenden Meßeinrichtung fest einprogrammiert sein. Vorzugsweise ist die Größe des Probenvolumens von einem entfernten Ort aus änderbar. Weiterhin kann das Steuerprogramm so ausgelegt sein, daß es das zu verwendende Probenvolumen von dem Ergebnis einer vorausgehenden Messung abhängig macht. Beispielsweise kann das Probenvolumen um so größer gewählt werden, je geringer die Alkalität des Reinigerbades ist. Die Genauigkeit der Alkalitätsbestimmung kann hierdurch optimiert werden.

Wenn im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem "entfernten Ort" die Rede ist, so ist damit ein Ort gemeint, der sich nicht im unmittelbaren oder zumindest im optischen Kontakt mit dem Reinigerbad befindet. Der entfernte Ort kann beispielsweise ein zentrales Prozeßleitsystem darstellen, das im Rahmen eines Gesamtverfahrens zur Oberflächenbehandlung der Metallteile als Teilaufgabe das Reinigerbad kontrolliert und steuert. Der "entfernte Ort" kann auch eine zentrale Leitwarte darstellen, von der aus der Gesamtprozeß kontrolliert und gesteuert wird und die sich beispielsweise in einem anderen Raum als das Reinigerbad befindet. Als "entfernter Ort" kommt jedoch auch eine Stelle außerhalb des Werkes in Betracht, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch wird es möglich, daß Spezialisten das Reinigerbad überprüfen und steuern, die sich außerhalb des Werkes aufhalten, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch ist es wesentlich seltener erforderlich, daß sich Spezialpersonal am Ort des Reinigerbades aufhält.

Geeignete Datenleitungen, mit denen sich die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen sowie Steuerbefehle übertragen lassen, stehen im Stand der Technik zur Verfügung.

Zwischen dem Ziehen der Probe und der eigentlichen Messung kann es wünschenswert sein, die Probe im fakultativen Teilschritt b) von Feststoffen zu befreien. Bei einem nur wenig mit Feststoffen belasteten Reinigerbad ist dieses nicht erforderlich. Bei einem zu hohen Feststoffgehalt des Reinigerbades können jedoch Ventile der Meßeinrichtung verstopfen und Sensoren wie beispielsweise Elektroden verschmutzen. Daher ist es empfehlenswert, Feststoffe aus der Probe zu entfernen. Dies kann automatisch durch Filtration oder auch durch Verwendung eines Zyklons oder einer Zentrifuge erfolgen.

Im Teilschritt c) wird ausgewählt, ob die freie Alkalität und/oder die Gesamtalkalität bestimmt werden soll. Dies kann in den Programmablauf fest eingegeben werden. Beispielsweise können in einem Bestimmungszyklus sowohl die freie Alkalität als auch die Gesamtalkalität bestimmt werden. Das Programm kann jedoch auch entscheiden, einen dieser beiden Werte häufiger zu bestimmen als den anderen. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn vorausgegangene Bestimmungen ergeben haben, daß sich einer der beiden Werte rascher ändert als der andere. Selbstverständlich kann die Wahl, ob freie Alkalität oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll, auch durch eine externe Anforderung getroffen werden. Unter "externe Anforderung" wird hier und im folgenden verstanden, daß in den automatisierten Bestimmungsablauf entweder durch ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder manuell über Datenleitung eingegriffen werden kann.

Die Begriffe "freie Alkalität" und "Gesamtalkalität" sind

nicht eindeutig definiert und werden von den verschiedenen Anwendern unterschiedlich gehandhabt. Beispielsweise kann man bestimmte pH-Werte definieren, bis zu denen titriert werden muß, um entweder die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität zu bestimmen, beispielsweise pH = 8 für freie Alkalität, pH = 4,5 für Gesamtalkalität. Diese vorgeählten pH-Werte müssen in das Steuersystem für das automatische Bestimmungsverfahren eingegeben werden. Alternativ zu bestimmten pH-Werten kann man zur Festlegung der freien Alkalität und der Gesamtalkalität auch die Umschlagspunkte bestimmter Indikatoren wählen. Alternativ kann man Wendepunkte in der pH-Wertkurve auswählen und als Äquivalenzpunkte für die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität definieren.

Zur eigentlichen Bestimmung der Alkalität im Teilschritt d) verwendet man die Säure-Base-Reaktion mit einer Säure. Vorzugsweise wählt man hierzu eine starke Säure. Dabei kann man entweder die Probe durch Zugabe einer Säure bis zu den vorgegebenen Kriterien für freie Alkalität oder Gesamtalkalität titrieren. Alternativ kann man die Säure vorlegen und diese mit der Probe titrieren.

Das Ergebnis der Titration wird anschließend ausgegeben und/oder auf einem Datenträger gespeichert (Teilschritt e)). Dabei kann sich der Datenträger am Ort der Bestimmung oder auch in einer entfernten Recheneinheit befinden. Unter "Ausgabe des Ergebnisses der Titration" wird verstanden, daß dieses entweder an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem weitergegeben oder für einen Menschen erkennbar auf einem Bildschirm angezeigt oder ausgedruckt wird. Dabei kann der Ort der Anzeige bzw. Ausgabe des Ergebnisses der weiter oben definierte "entfernte Ort" sein. Es ist vorzuziehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen zumindest für einen vorgegebenen Zeitintervall auf einem Datenträger gespeichert werden, so daß sie anschließend, beispielsweise im Sinne einer Qualitätssicherung, ausgewertet werden können. Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen müssen jedoch nicht unmittelbar als solche ausgegeben oder auf Datenträger gespeichert werden. Vielmehr können sie auch direkt als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden, wobei die Ergebnisse dieser weiteren Berechnungen angezeigt oder gespeichert werden. Beispielsweise kann anstelle des jeweils aktuellen Alkalitätswertes der Trend der Alkalitätswerte und/oder deren relative Änderung angezeigt werden. Oder die aktuellen Alkalitätswerte werden in "% des Sollgehalts" umgewandelt.

Weiterhin ist es im Teilschritt e) vorgesehen, daß beim Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität programmgesteuert oder auf eine manuelle Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, eine Einrichtung aktiviert wird, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in das Reinigerbad dosiert. Hierdurch wird gewährleistet, daß im Regelfall automatisch und programmgesteuert die Alkalität des Reinigerbades oberhalb eines vorgegebenen Mindestwerts gehalten wird. Dies kann vollautomatisch ohne menschliches Eingreifen geschehen. Die für das Nachdosieren der Ergänzungskomponenten vorgesehene Einrichtung kann jedoch auch manuell von einem entfernten Ort aus aktiviert werden, falls dies aufgrund besonderer Umstände erforderlich sein sollte.

Im einfachsten Falle arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren so, daß die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt werden. Das vorgegebene Zeitintervall richtet sich dabei nach den Anforderungen des Betreibers des Reinigerbades und kann jedes beliebige Zeitintervall im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu mehreren Tagen umfassen. Für eine Qualitätssicherung ist es vorzuziehen, daß die vorgegebenen Zeitintervalle beispielsweise im Bereich zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen. Bei-

spielsweise kann man alle 15 Minuten eine Messung durchführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man die Schritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Bestimmungen unterscheiden. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann also selbst entscheiden, ob die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt oder verlängert werden sollen. Selbstverständlich muß dem Steuersystem die Anweisung vorgegeben werden, bei welchen Differenzen zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Bestimmungen welche Zeitintervalle gewählt werden sollen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Teilschritte a) bis e) zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgrund einer externen Anforderung ausgeführt werden. Hierdurch kann beispielsweise eine sofortige Kontrolle des Alkalitätsgehalts des Reinigerbads vorgenommen werden, wenn in nachfolgenden Prozessschritten Qualitätsprobleme festgestellt werden. Die Messung der Alkalität kann also zeitgesteuert (nach festen Zeitintervallen) oder ereignisgesteuert (bei festgestellten Änderungen oder durch äußere Anforderungen) erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß sich die verwendete Meßeinrichtung selbst kontrolliert und erforderlichenfalls nachkalibriert. Hierzu kann vorgesehen werden, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessungen einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. Zur Überprüfung wird eine Standardlösung mit bekannten Gehalten an freier und Gesamtalalität titriert. Diese Überprüfung ist am realitätsnächsten, wenn man als Standardlösung eine Standardreinigerlösung einsetzt, deren Zusammensetzung der zu überprüfenden Reinigerlösung möglichst nahekommt. Vorzugsweise werden die Standardlösungen unter Luftausschluß oder unter Schutzgas (z. B. Stickstoff) gehalten.

Ein Kernpunkt bei der Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung stellt die Kontrolle des verwendeten Sensors dar. Beispielsweise kann dieser eine pH-sensitive Elektrode, insbesondere eine Glaselektrode darstellen. Mit Hilfe einer Pufferlösung als Standardlösung läßt sich überprüfen, ob die Elektrode die erwartete Spannung liefert, ob sie in der erwarteten Zeit anspricht und ob ihre Steilheit (= Spannungsänderung als Funktion der pH-Änderung) im Sollbereich liegt. Ist dies nicht der Fall, gibt die Meßeinrichtung lokal oder vorzugsweise an einem entfernten Ort eine Alarmmeldung aus. Dabei kann die Alarmmeldung durch einen vom Steuerprogramm der Meßeinrichtung oder dem übergeordneten Prozeßleitsystem ausgewählten Vorschlag zum Eingreifen enthalten. Beispielsweise kann vorgeschlagen werden, daß die Elektrode zu reinigen oder auszutauschen ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch vorgesehen werden, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. Hierdurch kann unterschieden werden, ob festgestellte Abweichungen in der Alkalität des Reinigerbades real sind und Badpflegemaßnahmen erfordern oder ob sie durch einen Fehler im Meßsystem vorgetäuscht werden.

Je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung kann man die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen

der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versehen, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet. Haben beispielsweise aufeinander folgende Kontrollmessungen zur Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung ergeben, daß diese korrekt arbeitet, können die Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen "in Ordnung" versehen werden. Differieren die Ergebnisse der Kontrollmessungen um einen vorgegebenen Mindestbetrag, können beispielsweise die zwischenzeitlich erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit dem Statuskennzeichen "zweifelhaft" versehen werden.

Weiterhin kann vorgesehen werden, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmung der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder eine Überwachungseinrichtung, also an einen entfernten Ort. Die Meßeinrichtung kann also, falls erwünscht, nach vorgegebenen Kriterien selbst entscheiden, ob sie soweit funktionsfähig ist, daß mit den Bestimmungen der Alkalität fortgeföhren werden kann, oder ob Abweichungen festgestellt werden, die ein manuelles Eingreifen erforderlich machen.

Für die Verfolgung der Säure-Base-Reaktion der Reinigung mit der zur Titration eingesetzten Säure sind verschiedene Sensoren geeignet. Nach dem derzeitigen Stand der Technik wird man vorzugsweise eine pH-sensitive Elektrode wie beispielsweise eine Glaselektrode einsetzen. Diese liefert ein pH-abhängiges Spannungssignal, das weiter ausgewertet werden kann. Die Verwendung einer derartigen Elektrode ist apparativ besonders einfach und daher bevorzugt.

Zur Verfolgung der Säure-Base-Reaktion des Teilschritts d) kann jedoch auch ein Indikator eingesetzt werden, dessen pH-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird. Beispielsweise kann dieser Indikator ein klassischer Farbindikator sein, dessen Farbumschlag fotometrisch vermessen wird. Alternativ hierzu kann ein optischer Sensor verwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um eine Schicht eines anorganischen oder organischen Polymers mit einem fixierten Farbstoff, der bei einem bestimmten pH-Wert seine Farbe ändert. Der Farbumschlag beruht wie bei einem klassischen Farbindikator darauf, daß Wasserstoffionen oder Hydroxidionen, die in die Schicht diffundieren können, mit den Farbstoffmolekülen reagieren. Die Änderung der optischen Eigenschaften der Schicht kann fotometrisch bestimmt werden. Alternativ hierzu kann man Filme wie beispielsweise organische Polymere einsetzen, deren Brechungsindex sich als Funktion des pH-Wertes ändert. Überzieht man beispielsweise einen Lichtleiter mit einem derartigen Polymer, so kann erreicht werden, daß auf der einen Seite eines Schwellwerts für den Brechungsindex im Lichtleiter Totalreflexion eintritt, so daß ein Lichtstrahl weitergeleitet wird. Auf der anderen Seite des Schwellwerts des Brechungsindex tritt jedoch keine Totalreflexion mehr ein, so daß der Lichtstrahl den Lichtleiter verläßt. Am Ende des Lichtleiters kann dann detektiert werden, ob das Licht durch den Lichtleiter fortgepflanzt wird oder nicht. Eine derartige Einrichtung ist als "Optrode" bekannt.

Weiterhin können als Sensoren anorganische oder organische Festkörper eingesetzt werden, deren elektrische Eigenschaften sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändern. Beispielsweise kann ein Ionenleiter eingesetzt werden, dessen Leitfähigkeit von der Konzentration der H^+ - oder OH^- -Ionen abhängt. Durch Messung der Gleich- oder

Wechselstromleitfähigkeit des Sensors kann dann auf den pH-Wert des umgebenden Mediums geschlossen werden.

Vorzugsweise ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Meßsystem so ausgelegt, daß es die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Reagenzien (Säuren, Standard- und Testlösungen, evtl. Hilfslösungen) automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. Hierdurch kann vermieden werden, daß die Meßeinrichtung dadurch funktionsunfähig wird, daß ihr die erforderlichen Chemikalien fehlen. Die Überwachung der Füllstände kann mit bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Gefäße mit den Chemikalien auf einer Waage stehen, die das jeweilige Gewicht der Chemikalien registriert. Oder man setzt einen Schwimmer ein. Alternativ kann ein Mindestfüllstand durch eine Leitfähigkeitsselektrode überprüft werden, die in das Gefäß mit der Chemikalie eintaucht. Die von der Meßeinrichtung auszugebende Warnmeldung wird vorzugsweise an den entfernten Ort übertragen, so daß von dort aus die entsprechenden Maßnahmen eingeleitet werden können. Generell ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen entfernten Ort überträgt. Hierdurch ist Kontrollpersonal, das sich nicht am Ort des Reinigerbades befinden muß, laufend über dessen aktuellen Alkalitätsgehalt informiert. Je nach Ergebnis der Bestimmungen und der Kontrollmessungen können entweder automatisch über ein Prozeßleitsystem oder durch manuelles Eingreifen erforderliche Korrekturmaßnahmen getroffen werden.

Die einfachste Korrekturmaßnahme besteht darin, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität (freie und/oder Gesamtalkalität) oder auf externe Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten (Lösung oder Pulver) in das Reinigerbad dosiert. Dies kann beispielsweise derart automatisiert erfolgen, daß je nach ermitteltem Alkalitätsgehalt eine bestimmte Menge Ergänzungslösung oder Ergänzungspulver dem Reinigungsbad zugeführt wird. Hierbei können die Größe der Zugabeportion selbst oder bei fest vorgegebenen Zugabeportionen die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Zugaben variiert werden. Dies kann beispielsweise über Dosierpumpen oder auch gewichtsgesteuert erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist also zum einen vorgesehen, daß bei bestimmten Abweichungen vom Sollwert (insbesondere, wenn durch die Kontrollmessungen die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung feststeht) eine bestimmte Menge Ergänzungskomponente in das Reinigerbad nachdosiert wird. Zum anderen kann dieses Nachdosieren jedoch auch aufgrund einer externen Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, unabhängig von dem aktuellen Gehalt an Alkalität vorgenommen werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ergänzt man das Reinigerbad durchsatzabhängig mit einer vorgegebenen Menge Ergänzungskomponente pro durchgesetzter Einheit (Grunddosierung). Beispielsweise kann man bei einem Reinigerbad für Automobilkarossen festlegen, welche Menge Ergänzungskomponente pro gereinigter Karosse zugegeben wird. Die erfindungsgemäße Kontrolle der Alkalität dient dann dazu, den Erfolg dieser vorgegebenen Zugabe zu kontrollieren und zu dokumentieren sowie durch zusätzliche ergebnisabhängige Feindosierung (zusätzliche Dosierung bei Unterschreiten der Sollwerte, Aussetzen mit der Grunddosierung bei Überschreiten der Sollwerte) eine konstantere Betriebsweise des Reinigerbades zu erreichen. Qualitätsschwankungen werden hierdurch verringert.

Selbstverständlich setzt das erfindungsgemäße Verfahren voraus, daß man die entsprechende Einrichtung zur Verfügung stellt. Diese enthält eine Steuerung, vorzugsweise eine Rechnersteuerung, die Zeit- und/oder ereignisabhängig den Meßverlauf steuert. Sie muß weiterhin die erforderlichen Reagenziengefäße, Rohrleitungen, Ventile, Dosier- und Meßeinrichtungen etc. zur Steuerung und Messung der Probenströme enthalten. Die Materialien sollen dem Verwendungszweck angepaßt sein, beispielsweise aus Edelstahl und/oder aus Kunststoff bestehen. Die Steuerelektronik der Meßeinrichtung sollte eine entsprechende input-output-Schnittstelle aufweisen, um mit einem entfernten Ort kommunizieren zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, zum einen die Alkalität von Reinigerbädern vor Ort zu überprüfen und ohne manuellen Eingriff vorgegebene Korrekturmaßnahmen einzuleiten. Hierdurch wird die Prozeßsicherheit erhöht und ein konstant zuverlässiges Reinigungsergebnis erzielt. Abweichungen von den Sollwerten können frühzeitig erkannt und automatisch oder manuell korrigiert werden, bevor das Reinigungsergebnis verschlechtert wird. Zum anderen werden die Meßdaten vorzugsweise an einen entfernten Ort übertragen, so daß Bedienungs- oder Aufsichtspersonal auch dann laufend über den Zustand des Reinigerbades informiert ist, wenn es sich nicht in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der Personalaufwand für Kontrolle und Steuerung des Reinigerbades kann hierdurch beträchtlich reduziert werden. Durch die Dokumentation der im erfindungsgemäßen Verfahren erhobenen Daten werden den Anforderungen einer modernen Qualitätssicherung Rechnung getragen. Der Chemikalienverbrauch kann dokumentiert und optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern durch Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigerbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung

- a) aus einem Reinigerbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit
- c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,
- d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,
- e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in das Reinigerbad dosiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen unterscheiden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) aufgrund einer externen Anforderung ausführt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. 5
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. 10
7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versieht, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet. 15 20
8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmungen der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder an eine Überwachungseinrichtung. 25 30
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine pH-sensitive Elektrode einsetzt. 35
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) einen Indikator einsetzt, dessen pII-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird. 40
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine Substanz verwendet, deren Farbe und/oder Brechungsindex und/oder elektrische Leitfähigkeit sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändert. 45
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstände der verwendeten Reagenzien automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. 50
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen von dem Ort der Bestimmung unterschiedlichen Ort überträgt. 55 60

"Automatic checking and regulation of cleaner baths by determination of alkalinity"

This invention relates to a process for the automatic checking and regulation of cleaner baths, whereby the free alkalinity and/or the total alkalinity of the cleaner bath is determined by way of a measuring and regulating parameter and, where necessary, adjusted by metering measures. The process has been conceived in particular for technical cleaner baths in the metalworking industry, such as in automobile manufacture. It permits the functionality of the cleaner bath, characterised by the parameter "alkalinity", to be monitored automatically and, where necessary, enables the cleaner bath to be replenished automatically, or by external request, or enables other bath-maintenance measures to be initiated. In particular, the process is conceived in such a way that the results of the determinations are transmitted to a location remote from the cleaner bath. In addition, it is possible for interventions to be made in the automatic measuring sequence from a location remote from the cleaner bath or for make-up metering or other bath-maintenance measures to be initiated. The "location remote from the cleaner bath" may be situated, for example, in a higher-level process-control system, in a central control station of the plant in which the cleaner bath is located, or even outside the plant.

The cleaning of metallic parts prior to continued processing thereof constitutes a standard task in the metalworking industry. The metallic parts may, for example, be contaminated with pigment grime, dust, abraded metal, anti-corrosion oils, cooling lubricants or reshaping aids. Prior to continued processing, in particular prior to an anti-corrosion treatment (for example, phosphatisation, chromatisation, anodisation, reaction with complex fluorides, etc) or prior to lacquering, such contaminants have to be removed by a suitable cleaner solution. Spray processes, immersion processes or combined processes are considered for this purpose.

Industrial cleaners in the metalworking industry are, as a rule, alkaline (pH values in the range above 7, for example between 9 and 12). The basic constituents thereof are alkalis (alkali metal hydroxides, carbonates, silicates, phosphates, borates) and also non-ionic and/or anionic surfactants. The cleaners frequently contain, as additional auxiliary components, complexing agents (gluconates, polyphosphates, salts of amino carboxylic acids, such as ethylenediamine tetraacetate or nitrilotriacetate, salts of phosphonic acids, such as salts of

hydroxyethane diphosphonic acid, phosphonobutane tricarboxylic acid, or other phosphonic or phosphonocarboxylic acids), anti-corrosive agents, such as salts of carboxylic acids having 6 to 12 carbon atoms, alkanolamines and foam inhibitors, such as alkoxyates, closed at the terminal groups thereof, of alcohols having 6 to 16 carbon atoms in the alkyl residue. Provided that the cleaner baths contain no anionic surfactants, cationic surfactants may also be used.

By way of non-ionic surfactants, the cleaners as a rule contain ethoxylates, propoxylates and/or ethoxylates/ propoxylates of alcohols or alkylamines having 6 to 16 carbon atoms in the alkyl residue, which may also be closed at the terminal groups thereof. By way of anionic surfactants, alkyl sulfates and alkyl sulfonates are widely used. Alkyl benzene sulfonates are also encountered, but they are disadvantageous from the environmental point of view. By way of cationic surfactants, cationic alkylammonium compounds having at least one alkyl residue having eight or more carbon atoms are particularly preferred.

The alkalis in the cleaner bath contribute to the cleaning capacity thereof. For instance, they saponify saponifiable contaminants, such as fats and thereby make the latter soluble in water. In addition, they contribute to the detachment of insoluble dirt from the surface of the metal by electrostatic repulsion, as a result of adsorption of OH ions rendering the surfaces negatively charged. As a result of reactions of this type, optionally also as a result of removal by entrainment, alkalinity is consumed, so that the cleaning effect diminishes with time. It is therefore conventional to check the alkalinity of the cleaning baths at certain times and, where necessary, to replenish the solution with new active substances or to renew it entirely. This examination is carried out either manually or by means of an automatic titrator locally. In this connection the alkalinity is generally checked by titration with a strong acid. The operating personnel assess the alkalinity on the basis of the acid consumption and take the necessary measures, such as bath replenishment or bath renewal. This currently conventional process assumes that operating personnel are present in the vicinity of the cleaning bath at the requisite checking times. The shorter the checking intervals that are desired, the greater are the demands made on the operating personnel for the check measurements.

From EP-A-806 244 a process is known for determining the pH of a solution automatically and for make-up metering of acid or lye automatically in the event of anomalies. The object thereof involves maintaining the pH of a stream of liquid at a predetermined value. Acid-base titration is not carried out using this process. In this case, it is necessary to check the functionality of the plant in situ. It is not possible to intervene from a remote location in the sequence of pH measurements and metering measures.

On the other hand, the present invention sets itself as an object the automating and documenting of the checking of cleaner baths by determination of the alkalinity in such a way that at least the results of the determination of alkalinity are stored on a data carrier and/or are output. The measuring device employed should preferably examine and calibrate itself and in the event of malfunction transmit an alarm signal to a remote point. Furthermore, it should preferably be possible to examine the functionality of the measuring device and the results of measurement from a remote point. Moreover, it should be possible for interventions to be made in the measuring sequence and in the bath-maintenance measures from a remote point. By virtue of the remote control desired, the effort expended by personnel on checking and regulation of the cleaner baths is to be reduced.

This object is achieved by means of a process for automatic determination of the alkalinity of one or more cleaning baths containing surfactant by acid-base reaction using an acid, whereby, subject to the use of a suitable measuring device under program control,

- (a) a sample of specified volume is drawn from a cleaning bath,
- (b) if desired, the sample is freed of solids,
- (c) a selection is made as to whether free alkalinity and/or total alkalinity is to be determined,
- (d) ~~the sample is titrated by addition of an acid, or an acid is submitted and the latter is~~
titrated with the sample,
- (e) the result of the titration is output and/or stored on a data carrier and/or utilised as the basis for further evaluations.

The sample volume drawn in step (a) may be permanently programmed into the control part of the measuring device to be employed for the process. The magnitude of the sample

5 volume may preferably be changed from a remote location. Furthermore, the control program may be so designed that it makes the sample volume to be used dependent on the result of a preceding measurement. For instance, the sample volume may be selected to be larger, the lower the alkalinity of the cleaner bath. The accuracy of the determination of alkalinity may be optimised by this means.

0 When reference is made to a "remote location", for the present purposes this is to be taken to mean a location that is not in direct contact, or at least not in optical contact, with the cleaner bath. The remote location may be, for example, a central process-control system that checks and regulates the cleaner bath as a sub-task within the context of an overall process for surface treatment of the metallic parts. The "remote location" may also be a central control and observation point from which the overall process is checked and regulated and which is located, for example, in a room differing from that of the cleaner bath. However, a point outside the plant in which the cleaner bath is located also comes into consideration by way of "remote location". By this means it becomes possible for specialists who remain outside the plant in which the cleaner bath is located to examine and regulate the cleaner bath. As a result, it is necessary for specialist personnel to be detained substantially less frequently at the location of the cleaner bath.

15 Suitable data lines with which the results of the determinations of alkalinity and also control commands may be transmitted are known.

20 Between the drawing of the sample and the actual measurement, it may be desirable to free the sample of solids in the optional step (b). In the case of a cleaner bath that is only slightly charged with solids, this is not necessary. However, in the case of a solids content of the cleaner bath that is too high, valves pertaining to the measuring device may become clogged and sensors, such as electrodes may be contaminated. It is therefore advisable to remove solids from the sample. This may be effected automatically by filtration or by using a cyclone separator or a centrifuge.

25 In step (c) a selection is made as to whether the free alkalinity and/or the total alkalinity is to be determined. This may be input permanently into the program control sequence. For

instance, both the free alkalinity and the total alkalinity may be determined in one determination cycle. However, the program may also decide to determine one of these two values more frequently than the other. This may be the case, for example, when determinations carried out previously have shown that one of the two values changes more rapidly than the other. Of course, the choice of whether free alkalinity or total alkalinity is to be determined may also be made by means of an external request. For the present purposes, the expression "external request" is to be understood to mean that it is possible for interventions to be made in the automated determination sequence either by a higher-level process-control system or manually via a data line.

The terms "free alkalinity" and "total alkalinity" are not unambiguously defined and are handled differently by the various users. For instance, particular pH values may be defined, up to which titration has to be effected in order to determine either the free alkalinity or the total alkalinity, for example pH = 8 for free alkalinity, pH = 4.5 for total alkalinity. These preselected pH values have to be input into the control system for the automatic determination process. As an alternative to particular pH values, the transition points of certain indicators may also be selected with a view to establishing the free alkalinity and the total alkalinity. Alternatively, turning-points in the curve of pH values may be selected and defined as end points for the free alkalinity or the total alkalinity.

With a view to actual determination of the alkalinity in step (d), use is made of the acid-base reaction with an acid. A strong acid is preferably selected for this purpose. In this connection, the sample may be titrated by addition of an acid until the specified criteria either for free alkalinity or for total alkalinity are attained. Alternatively, the acid may be submitted and titrated with the sample.

The result of the titration is subsequently output and/or stored on a data carrier (step (e)). In this connection, the data carrier may be situated at the location of the determination or in a remote arithmetic logic unit. The expression "output of the result of the titration" is to be understood to mean that the result is either passed on to a higher-level process-control system or is displayed on a screen or printed out in a recognisable manner. In this connection, the location of the display or the output of the result may be the "remote location" defined

above. Preferably, the results of the individual determinations are stored on a data carrier at least for a specified time interval, so that they may subsequently be evaluated, in the sense of quality assurance, for example. However, the results of the determinations of alkalinity do not have to be output or stored on data carriers immediately. Instead, they may also be utilised directly as the basis for further calculations, the results of these further calculations being displayed or stored. For instance, instead of the current alkalinity value in each case, the trend of the alkalinity values and/or the relative change thereof may be displayed. Alternatively, the current alkalinity values may be converted into "% of nominal content".

In the simplest case, the process according to the present invention operates in such a way that steps (a) to (e) are repeated after a specified time interval. This specified time interval depends on the requests of the operator of the cleaning bath and may comprise any time interval in the range from about five minutes to several days. For quality assurance it is preferable that the specified time intervals lie, for example, in the range between five minutes and two hours. For instance, a measurement may be carried out every 15 minutes.

However, the process according to the present invention may also be implemented in such a way that steps (a) to (e) are repeated after time intervals that are shorter, the more the results of two consecutive determinations differ. The control system for the process according to the present invention may also decide itself whether the time intervals between the individual determinations are to be shortened or lengthened. Of course, the control system has to be provided in advance with an instruction as to which time intervals are to be selected for which differences between the results of consecutive determinations.

Moreover, the process according to the present invention may be implemented in such a way that steps (a) to (e) may be carried out at any time by means of an external request. As a result, immediate checking, for example of the alkalinity content of the cleaner bath, may be undertaken if quality problems are established in subsequent process steps. Measurement of the alkalinity may also take place in a time-controlled manner (in accordance with fixed time intervals) or in an event-controlled manner (in the event of established changes or as a result of external requests).

The process according to the present invention is preferably implemented in such a way that the measuring device employed checks itself and, where necessary, recalibrates itself. To this end, provision may be made such that, after a specified time interval or after a specified number of determinations or by reason of an external request, the functionality of the measuring device employed is examined by check measurements of one or more standard solutions. For the purpose of examination, a standard solution having known contents of free and total alkalinity is titrated. This examination is closest to reality if a standard cleaner solution is employed by way of standard solution, the composition of which approximates as closely as possible to the cleaner solution to be examined. The standard solutions are preferably maintained subject to exclusion of air or under a protective gas (nitrogen, for example).

A central issue when examining the functionality of the measuring device is constituted by the checking of the sensor employed. For instance, the latter may be a pH-sensitive electrode, in particular a glass electrode. With the aid of a buffer solution by way of standard solution, it is possible to examine whether the electrode is supplying the expected voltage, whether it responds within the expected time and whether the slope thereof (= change in voltage as a function of the change in pH) lies within the nominal range. If this is not the case, the measuring device outputs an alarm signal locally or, preferably, at a remote location. This alarm signal may contain a suggestion for intervention that is selected by the control program of the measuring device or by the higher-level process-control system. For instance, it may be suggested that the electrode be cleaned or exchanged.

In the process according to the present invention there may also be provision such that the functionality of the measuring device employed is examined by check measurement of one or more standard solutions if the results of two consecutive measurements differ by a specified amount. By this means it is possible to distinguish whether established anomalies in the alkalinity of the cleaner bath are real and require bath-maintenance measures or whether they are being simulated by an error in the measuring system.

Depending on the result of the examination of the measuring device employed, the determinations of alkalinity that have taken place between the current check measurement and

the preceding one may be provided with a status identifier that denotes the reliability of these determinations of alkalinity. If, for example, consecutive check measurements for the purpose of examining the measuring device employed have shown that the latter is operating correctly, the determinations of the alkalinity may be provided with a status identifier "OK".
5 If the results of the check measurements differ by a specified minimum amount, the determinations of the alkalinity that have taken place in the meantime may, for example, be provided with the status identifier "dubious".

Furthermore, provision may be made such that, depending on the result of the examination of the measuring device employed, automatic determination of the alkalinity is continued
10 and/or one or more of the following actions are carried out: analysis of established anomalies, correction of the measuring device, termination of the determination of alkalinity, transmission of a status signal or an alarm signal to a higher-level process-control system or to a monitoring device - that is to say, to a remote location. Accordingly the measuring device may, if desired, decide, in accordance with specified criteria, whether it is operational
15 to such an extent that the determinations of alkalinity may be continued or whether anomalies are established that necessitate manual intervention.

Various sensors are suitable for tracking the acid-base reaction of the cleaner solution with the acid employed for the titration. In accordance with the present state of the art, use will preferably be made of a pH-sensitive electrode, such as a glass electrode. The latter supplies
20 a pH-dependent voltage signal which may be evaluated further. The use of an electrode of this type is particularly straightforward in terms of apparatus and is therefore preferred.

However, with a view to tracking the acid-base reaction of step (d), use may also be made of an indicator, the pH-dependent interaction of which with electromagnetic radiation is measured. For instance, this indicator may be a classical color indicator, the change in color
25 of which is measured photometrically. Alternatively, use may be made of an optical sensor. In this connection it is, for example, a layer of an inorganic or organic polymer having a fixed dyestuff that changes color at a certain pH. The change in color is based, as in the case of a classical color indicator, on the fact that hydrogen ions or hydroxide ions that are able to diffuse into the layer react with the dyestuff molecules. The change in the optical

properties of the layer may be determined photometrically. Alternatively, films, such as organic polymers, may be used, the refractive index of which changes as a function of the pH. If, for example, a light guide is coated with such a polymer, it is possible to ensure that total reflection occurs in the light guide on one side of a threshold value of the refractive index, so that a ray of light is transmitted. On the other side of the threshold value of the refractive index, however, total reflection no longer occurs, so that the ray of light exits the light guide. At the end of the light guide it is then possible to detect whether the light is being propagated by the light guide or not. A device of this type is known as an "optrode".

Furthermore, inorganic or organic solids, the electrical properties of which change with the pH of the surrounding solution, may be employed as sensors. For instance, use may be made of an ion conductor, the conductivity of which depends on the concentration of the H^+ or OH^- ions. By measurement of the d.c. or a.c. conductivity of the sensor, it is then possible for the pH of the surrounding medium to be inferred.

The measuring system employed in the process according to the present invention is preferably designed such that it automatically monitors the filling levels and/or the consumption of the reagents employed (acids, standard solutions and test solutions, possibly auxiliary solutions) and, in the event of a specified minimum filling level not being attained, outputs a warning signal. By this means it is possible to prevent the measuring device from becoming non-functional as a result of lacking the necessary chemicals. Monitoring of the filling levels may be effected using known methods. For instance, the vessels with the chemicals may be situated on a balance that registers the respective weight of the chemicals. Or use may be made of a float. Alternatively, a minimum filling level may be examined by means of a conductivity electrode that is immersed in the vessel containing the chemical. The warning signal to be output by the measuring device is preferably transmitted to the remote location, so that the appropriate measures may be initiated from there. In general, provision is preferably made in the process according to the present invention such that the results of the determinations and/or of the check measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted to a remote location continuously or at specified time intervals and/or on request. By this means, monitoring personnel that do not have to be present at the location of the cleaner bath are kept constantly informed of the current

alkalinity content thereof. Depending on the results of the determinations and of the check measurements, necessary corrective measures may be taken either automatically via a process-guidance system or as a result of manual intervention.

5 In the event of a specified minimum value of the alkalinity (free and/or total alkalinity) not being attained or on external request, the simplest corrective measure involves a device being activated that meters one or more replenishing components (solution or powder) into the cleaning bath. This may be effected, for example, in an automated manner in such a way that, depending on the alkalinity content ascertained, a certain quantity of replenishing solution or replenishing powder is supplied to the cleaning bath. In this regard, the magnitude of the added portion itself or, in the case of firmly specified added portions, the time intervals between the individual additions may be varied. This may be effected, for example, with the aid of metering pumps or in a weight-controlled manner. In the process according to the present invention there is provision, on the one hand, such that in the event of certain deviations from the nominal value (particularly if the functionality of the measuring device is established by the check measurements), a certain quantity of replenishing component is metered into the cleaning bath in order to make it up. On the other hand, however, this make-up metering may also be undertaken by reason of an external request, from a remote location for example, irrespective of the current alkalinity content.

15 In another embodiment of the present invention the cleaning bath is replenished in a throughput-dependent manner using a specified quantity of replenishing component per unit passed through (basic metering). For instance, in the case of a cleaning bath for automobile bodies the quantity of replenishing component that is added per cleaned body may be established. The checking, in accordance with the present invention, of the alkalinity then serves to check and to document the success of this specified addition and also, by means of additional event-dependent fine metering (additional metering in the event of the nominal values not being attained, suspension of the basic metering in the event of the nominal values being exceeded), to achieve a more constant mode of operation of the cleaning bath. By this means, fluctuations in quality are reduced.

25 Of course, the process according to the present invention assumes that the appropriate device

is made available. The latter includes a control system, preferably a computer control system, which controls the course of measuring in a time-dependent and/or event-dependent manner. It must furthermore include the necessary reagent vessels, pipelines, valves, metering and measuring devices etc for regulation and measurement of the sample streams. The materials should be adapted to the intended use, for example they should consist of high-grade steel and/or synthetic material. The control electronics of the measuring device should comprise an appropriate input-output interface, in order to be able to communicate with a remote location.

The process according to the present invention makes it possible, on the one hand, to check the alkalinity of cleaning baths in situ and to initiate specified corrective measures without manual intervention. By this means the process safety is enhanced and a constantly reliable cleaning result is achieved. Deviations from the nominal values may be detected at an early stage and corrected automatically or manually before the cleaning result is impaired. On the other hand, the measured data are preferably transmitted to a remote location, so that operating or supervising personnel are kept constantly informed of the state of the cleaning bath also when it is not located in the immediate vicinity thereof. The effort expended by personnel on checking and regulation of the cleaning bath may be considerably reduced by this means. By virtue of the documentation of the data collected in the process according to the present invention, the requirements of modern quality assurance are taken into account. The consumption of chemicals may be documented and optimised.

Claims:

1. A process for automatic determination of the alkalinity of one or more cleaning baths containing surfactant by acid-base reaction with an acid, whereby, subject to the use of a suitable measuring device under program control,
 - (a) a sample of specified volume is drawn from a cleaning bath,
 - (b) if desired, the sample is freed of solids,
 - (c) a selection is made as to whether free alkalinity and/or total alkalinity is to be determined,
 - (d) the sample is titrated by addition of an acid, or an acid is submitted and the latter is titrated with the sample,
 - (e) the result of the titration is output and/or stored on a data carrier and/or utilised as the basis for further evaluations.
2. A process as claimed in claim 1 wherein steps (a) to (e) are repeated after a specified time interval.
3. A process as claimed in claim 1 wherein steps (a) to (e) are repeated after time intervals that are shorter, the more the results of two consecutive determinations differ.
4. A process as claimed in claim 1 wherein steps (a) to (e) are carried out by reason of an external request.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4 wherein, after a specified time interval or after a specified number of determinations or by reason of an external request, the functionality of the measuring device employed is examined by check measurement of one or more standard solutions.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4 wherein the functionality of the measuring device employed is examined by check measurement of one or more

standard solutions if the results of two consecutive measurements differ by a specified amount.

- 5 7. A process as claimed in one or both of claims 5 and 6 wherein, depending on the result of the examination of the measuring device employed, the determinations of alkalinity that have taken place between the current check measurement and the preceding one are provided with a status identifier that denotes the reliability of these determinations of alkalinity.
- 10 8. A process as claimed in one or both of claims 5 and 6 wherein, depending on the result of the examination of the measuring device employed, automatic determination of the alkalinity is continued and/or one or more of the following actions are carried out: analysis of established anomalies, correction of the measuring device, termination of the determinations of alkalinity, transmission of a status signal or an alarm signal to a higher-level process-control system or to a monitoring device.
- 15 9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein, when step (d) is implemented, a pH-sensitive electrode is employed.
10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein, when step (d) is implemented, an indicator is employed, of which the pH-dependent interaction with electromagnetic radiation is measured.
- 20 11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein, when step (d) is implemented, use is made of a substance, the color and/or refractive index and/or electrical conductivity of which changes with the pH value of the surrounding solution.
- 25 12. A process as claimed in one or more of claims 1 to 11 wherein the filling levels of the reagents employed are automatically monitored and a warning signal is output in the event of a specified minimum filling level not being attained.

13. A process as claimed in one or more of claims 1 to 12 wherein the results of the determinations and/or of the check measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted continuously or at specified time intervals and/or on request to a location differing from the location of the determination.
- 5 14. A process as claimed in one or more of claims 1 to 13 wherein, in the event of a specified minimum value of the alkalinity not being attained or on request, a device is activated that meters one or more replenishing components into the cleaning bath.

Abstract

"Automatic checking and regulation of cleaner baths by determination of alkalinity"

5 A process for automatic determination of the alkalinity of cleaning baths by acid-base reaction, whereby the determination is effected in automated manner and under program control and the results of the determination may be transmitted to a remote location. From there, it is also possible for interventions to be made during the course of the determinations. Bath-maintenance measures may be initiated automatically in accordance with specified criteria or as a result of a request from a remote location. The process reduces the effort exerted by personnel on bath checking and bath maintenance and enhances the process safety.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.